

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出願番号

Application Number:

特願2002-230310

[ST.10/C]:

[JP2002-230310]

出願人

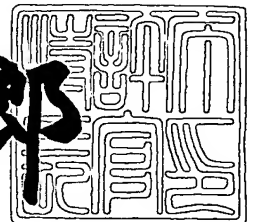
Applicant(s):

日本ジーイープラスチックス株式会社

2003年 6月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048000

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02457-010

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 2 - 2 日本ジーイープラスチックス株式会社内

【氏名】 佐 藤 匠

【特許出願人】

【識別番号】 390000103

【氏名又は名称】 日本ジーイープラスチックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816429

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～70 重量部、(B) シンジオタクチックスチレン系重合体 15～75 重量部、(C) スチレン系樹脂 0～50 重量部および (D) 非ハロゲン系難燃剤 5～40 重量部（ただし、成分 (A) + 成分 (B) + 成分 (C) + 成分 (D) = 100 重量部）を含有することを特徴とするワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物 100 重量部に対し、さらに (E) 熱可塑性エラストマー 10～200 重量部を含有することを特徴とするワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物。

【請求項 3】 上記成分 (A) のポリフェニレンエーテル系樹脂が、クロロホルムを溶剤として 30℃ にて測定した固有粘度が 0.08～0.60 dl/g の範囲にあるポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物。

【請求項 4】 上記成分 (D) の非ハロゲン系難燃剤が、芳香族リン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物。

【請求項 5】 上記成分 (E) の熱可塑性エラストマーが、スチレンとブタジエンもしくはスチレンとイソプレンとのブロック共重合体、またはその水添物であることを特徴とする請求項 2 に記載のワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフェニレンエーテル（以下、PPE と略することがある）系樹脂を含有するワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、非ハロゲン系で難燃性に優れ、特に耐薬品性に優れるワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂

組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般に非晶性（アモルファス）樹脂は、そのアモルファス構造特性により射出成形時の成形寸法精度に優れているので、その特徴を生かし、大型成形品や、組み立て精度などを必要とする産業分野に多く使用されている。しかしながら、アモルファス構造がゆえに有機薬品浸透性、すなわち耐薬品性に劣り、オイル、有機溶媒などに簡単に侵されるという欠点を有している。

【 0 0 0 3 】

一方、結晶性樹脂は、その結晶性特性により耐薬品性に非常に優れ、多くのオイル、有機溶媒などが触れる用途に使用されているが、成形冷却過程に結晶化が進行する際、成形収縮現象が起きて成形寸法精度が悪いので、大型成形品には適していない。それを改善するため、ガラス繊維などの無機フィラーを添加する試みが行われているが、高比重化、延性衝撃強度の低下、または射出成形流動方向および流動垂直方向において違った収縮を示し、ソリや変形という欠陥を生じてしまう。

【 0 0 0 4 】

ポリフェニレンエーテル樹脂は、高軟化点を有する非晶性熱可塑性樹脂の代表であり、バランスのとれた機械的性質と優れた電気的性質とを有し、かつ吸水性が低く寸法安定性も良好である。しかも、ポリフェニレンエーテル樹脂は、同じく非晶性熱可塑性樹脂であるポリスチレン樹脂と非常によく相溶し、変性を行うことが簡単にできる。P P E系樹脂とスチレン系樹脂とからなるその樹脂組成物（以下、P P E / P S樹脂組成物と略すことがある）は、成形加工性および耐衝撃性にも優れる（米国特許第3, 383, 435号明細書）ことから、従来自動車用部材や電気・電子部材などに広く用いられている。しかしながら、このP P E / P S樹脂組成物は、アモルファス樹脂であり、前述のように耐薬品性、特に芳香族炭化水素系溶剤に対する耐性が十分ではなく、たとえば溶剤が、歪みが加えられている部位や成形残留歪みのある部位に触れると、そこからクレーズや亀裂（クラック）が発生し、部材の破断に至ってしまうケースがある。そのため、

その用途に制限が加えられているのが実状であり、たとえば、摺動用潤滑油、グリース、クリーナーが付着する恐れのある事務機器、コンピューター関連機器などの部品（たとえば内部パーツ、ファンモーターケース、プラスチックシャーシ）；サラダ油、天麩羅油、その他の有機溶媒が付着する可能性がある家電、商業用電化製品部品；あるいは油煙、有機ガスが立ち込めるような環境（たとえば工場環境、建築関連）で使用される電気電子機器の部品などのような用途には、適用が避けられている。

## 【 0 0 0 5 】

これは、ポリフェニレンエーテル樹脂が非晶性であることに起因する本質的な欠点であると考えられる。

この欠点を改良するため従来、多くの試みがなされているが未だに P P E / P S 樹脂組成物の特性を全く損なわず、耐薬品性を向上させる技術は得られていない。代表的な従来技術としては、たとえば、P P E / P S 樹脂組成物に、結晶性樹脂、たとえばポリオレフィン（たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、E E A）、ポリエステル、ナイロンなど；低分子量のオレフィン類（たとえば、ポリブテン、エチレンオリゴマーなど）；またはゴム状重合体（たとえば S E B S、S B S、S E P S ラバーなど）を配合する方法が挙げられる。しかしながらこの技術では、少量の添加により耐薬品性が若干改善されるが、実用レベルの耐薬品性を発揮させるために添加量を増やすと、本来 P P E / P S 樹脂組成物が有する、優れた機械的強度、耐熱性、難燃性の低下を招くばかりか、不十分な相溶性に起因する射出成形時の層状剥離現象を引き起こしたり、成形時の寸法精度に欠陥を生じたりする。

## 【 0 0 0 6 】

また、近年の試みとして、結晶性樹脂と非晶性熱可塑性樹脂とをアロイ化する技術が盛んに行われており、その代表としてポリフェニレンエーテル樹脂とナイロン樹脂とを、相溶化剤を用いて押出し時にアロイ化したものが商品化されている。この技術は、ナイロンのマトリックスの中にポリフェニレンエーテル樹脂を機械的に微細に分散させ、その分散状態を相溶化剤により抑制するものであり、非相溶型のアロイと呼ばれている。すなわち、ポリフェニレンエーテル樹脂をナ

イロンマトリックスにより覆うことによりポリフェニレンエーテル樹脂への薬品浸透性を抑え、耐薬品性を改善するものである。ナイロン側より見た場合、ナイロンにポリフェニレンエーテル樹脂を分散させることにより、ナイロンの成形時収縮からくる寸法安定性の悪さは、ポリフェニレンエーテル樹脂の配合量の分だけ改善される。しかしながら、この技術においては、ナイロンの結晶性からくる寸法精度の改善効果は不十分である。

## 【 0 0 0 7 】

これらのことから、ポリフェニレンエーテル樹脂に完全相溶し、しかも耐薬品性を向上する新規技術が待ち望まれてきた。

近年、技術革新とともに、立体構造にシンジオタクチック構造を有する結晶性スチレン系重合体（以下、シンジオタクチックスチレン系重合体と称することがある）が開発商業化されるに至っている（特開昭 6 2 - 1 0 4 8 1 号公報など）。当然の結果として、このシンジオタクチックスチレン系重合体をさまざまな樹脂と配合する試みもなされている。

## 【 0 0 0 8 】

シンジオタクチックスチレン系重合体は、結晶性を有するとともに分子構造上は、スチレン骨格を主体にしているため、従来のアタクチック型スチレン系重合体と同様、ポリフェニレンエーテル樹脂との相溶性も良好であり、ポリフェニレンエーテル樹脂とシンジオタクチックスチレン系重合体とのブレンド組成物も知られている。たとえば特開平 1 - 1 8 2 3 4 4 号公報、特開平 1 - 8 2 3 5 0 号公報、特開平 2 - 6 4 1 4 0 号公報、特開平 2 - 9 2 9 4 8 号公報、特開平 2 - 2 1 8 7 2 4 号公報、特開平 3 - 1 2 6 7 4 3 号公報、特開平 5 - 8 6 2 9 6 号公報、特開平 5 - 2 0 9 0 9 8 号公報、特開平 5 - 2 7 9 5 3 0 号公報、特開平 6 - 9 3 1 5 1 号公報、特開平 6 - 9 3 1 5 3 号公報、特開平 7 - 5 3 8 1 5 号公報、特開平 7 - 6 2 1 7 5 号公報、特開平 7 - 1 3 8 4 3 3 号公報、特開平 7 - 2 9 2 1 8 4 号公報、特開平 7 - 3 3 1 0 0 3 号公報、特開平 8 - 1 4 3 6 9 9 号公報、特開平 8 - 3 1 1 1 9 6 号公報、特開平 9 - 5 2 9 5 8 号公報および特開平 9 - 5 2 9 5 9 号公報などに開示されている。しかし、上記公報では、シンジオタクチックスチレン系重合体とポリフェニレンエーテル樹脂とをアロイ化

するという単純なものが多く、耐薬品性の改善とその組成相乗効果を明確にする具体的事例は少ない。わずかに、特開平 2 - 6 4 1 4 0 号公報、特開平 2 - 9 2 9 4 8 号公報、特開平 9 - 5 2 9 5 8 号公報および特開平 9 - 5 2 9 5 9 号公報に、耐薬品性の改善が記載されているにすぎない。これらの公報においては、単にシンジオタクチックスチレン系重合体と添加型のゴム状弾性体とをポリフェニレンエーテル樹脂に添加し、結晶性成分を増加させることにより、耐薬品性を向上させようとするものであり、アモルファスであるポリフェニレンエーテル樹脂の特徴である寸法精度を保持することについては考慮されていないので、実用性に乏しい。しかも、いずれの場合も、溶剤中に成形試験片を浸漬し一定時間後の外観を目視で評価するといった定量性の低い溶剤浸漬法で耐薬品性を評価している。ところが、前述のように、ポリフェニレンエーテル樹脂の使用環境を考慮した場合、溶剤に常時浸漬または接触するような用途は皆無である。電気・電子機器の駆動部周辺のように、使用時にいずれかかの要因で溶剤、オイルなどが付着し、特に部品固定のために締め付け歪みのかかった部位が割れるという問題から、その用途に制限が加えられていることに考慮すると、歪みのかかった部位での耐薬品性に優れた、すなわちクレーズや亀裂（クラック）を生じないようなポリフェニレンエーテル樹脂が望まれる。

## 【 0 0 0 9 】

また、従来、ワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物の樹脂として、塩化ビニル樹脂が汎用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂は、耐熱温度が 6 0 ℃と低いうえ、難燃性であるものの、ハロゲンを含有するため、燃焼時にダイオキシンなどの発生による環境汚染が懸念され、現在その使用についての規制が強化されつつあるという問題を有する。

## 【 0 0 1 0 】

さらに、ワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物の樹脂として、テトラフルオロエチレンが用いられる場合がある。しかしながら、テトラフルオロエチレンは、難燃性であって、かつドリップ抑制性を有するという利点を有するものの、他の樹脂組成物成分と混合し難く加工性に劣るという欠点を有する。また、その熱収縮性のゆえ、UL 9 4 の 5 V 試験に不合格であり、火災時にワイヤ・ケーブル被



覆材の破壊による漏電の恐れを常に有する。

【 0 0 1 1 】

加えてテトラフルオロエチレンは、フッ素を含有するため上記塩化ビニル樹脂と同様、環境汚染の問題を内在する。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来技術の欠点を解消し、非ハロゲン系で難燃性に優れ、特に歪みのかかった部位での耐薬品性に優れ、クレーズや亀裂（クラック）を生ぜず、さらに溶融特性が良好で加工性、耐熱性、耐衝撃性および可撓性に優れるワイヤ・ケーブル被覆材を与える樹脂組成物を提供することを課題とする。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、種々の研究を重ねた結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂に、シンジオタクチックスチレン系重合体、スチレン系樹脂および非ハロゲン系難燃剤を特定の比率で配合することにより得られる樹脂組成物（以下、第 1 の樹脂組成物と略すことがある）、またはポリフェニレンエーテル系樹脂に、シンジオタクチックスチレン系重合体、スチレン系樹脂、非ハロゲン系難燃剤および熱可塑性エラストマーを特定の比率で配合することにより得られる樹脂組成物（以下、第 2 の樹脂組成物と略すことがある）が、難燃性および歪みのかかった部位での耐薬品性に優れ、さらに加工性、耐熱性、耐衝撃性および可撓性に優れるワイヤ・ケーブル被覆材となり得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、（A）ポリフェニレンエーテル系樹脂 1 0 ～ 7 0 重量部、（B）シンジオタクチックスチレン系重合体 1 5 ～ 7 5 重量部、（C）スチレン系樹脂 0 ～ 5 0 重量部および（D）非ハロゲン系難燃剤 1 0 ～ 4 0 重量部（ただし、成分（A）＋成分（B）＋成分（C）＋成分（D）＝ 1 0 0 重量部）を含有するワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物が提供される。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明におけるワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、さらに (E) 熱可塑性エラストマー 1 0 ～ 2 0 0 重量部を含有するワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 または第 2 の発明において、上記成分 (A) のポリフェニレンエーテル系樹脂が、クロロホルムを溶剤として 3 0 ℃にて測定した固有粘度が 0. 0 8 ～ 0. 6 0 d l / g の範囲にあるポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレン) エーテルであるワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物が提供される。

#### 【 0 0 1 6 】

また、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ないし第 3 のいずれか発明において、上記成分 (D) の非ハロゲン系難燃剤が、芳香族リン酸エステルであるワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第 5 の発明によれば、第 2 の発明において、上記成分 (E) の熱可塑性エラストマーが、スチレンとブタジエンもしくはスチレンとイソプレンとのブロック共重合体、またはその水添物であるワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物が提供される。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 【発明の実施の形態】

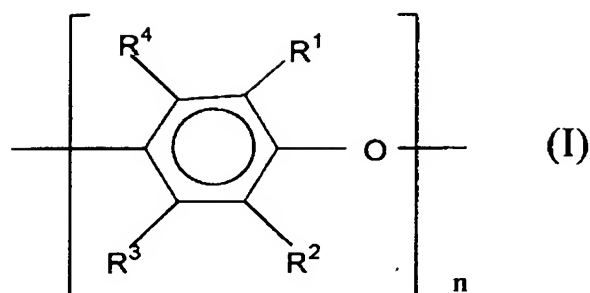
先ず、本発明の第 1 の樹脂組成物について詳細に説明する。

##### ポリフェニレンエーテル系樹脂 (成分 (A))

本発明においては、成分 (A) の P P E 系樹脂として公知のものが使用できる。すなわち、P P E 系樹脂とは、たとえば、下記一般式 (I) :

#### 【 0 0 1 8 】

【化1】



【0019】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、フェノキシ基またはニトロ基を表し、 $n$ は重合度を表わす整数である)で示される重合体の総称であって、上記一般式で示される重合体の1種単独であっても、2種以上が組合わされた共重合体であってもよい。

【0020】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の具体例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル、エチル、プロピル、アリル、フェニル、ベンジル、メチルベンジル、クロロメチル、ブロモメチル、シアノエチル、シアノ、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、ニトロなどの基が挙げられる。

好ましいPPE系樹脂は、上記式(I)における $R^1$  および  $R^2$  がアルキル基、特に炭素原子数1～4のアルキル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ は、水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基であるポリマーである。 $n$ は通常50以上が好ましい。

【0021】

PPE系樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、

ポリ(2, 6-ジクロロメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジブロモメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジトリル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジベンジル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルなどが挙げられる。中でも特に好ましいPPE系樹脂は、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルである。

## 【0022】

また、PPE系の共重合体としては、上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル3置換フェノール、たとえば2, 3, 6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることもできる。また、これらのPPE系樹脂に、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化PPEとしては、上記PPE系樹脂にスチレン系化合物として、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体が挙げられる。

## 【0023】

また、PPE系樹脂は、極性基を有する変性剤により変性されていてもかまわない。たとえば、酸ハライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアン酸エステル、アミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基、オキサゾリン基、チオール基などが挙げられる。

## 【0024】

本発明のPPE系樹脂のクロロホルムを溶剤として30℃で測定した固有粘度は、0.08~0.60dl/gであることが好ましい。該固有粘度が0.08dl/g未満であると、得られる組成物の機械的強度および伸び、耐熱性などの物性が低下し、一方、0.60dl/gを超えると組成物の加工性が著しく低下する傾向にあるので、いずれも好ましくない。

## 【0025】

本発明において、最も好ましいPPE系樹脂は、クロロホルムを溶剤として3

0℃で測定した固有粘度が、0.12～0.51 dl/gであるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである。

本発明の成分(A)であるポリフェニレンエーテル系樹脂は、第1の樹脂組成物100重量部中、10～70重量部、好ましくは20～60重量部配合する。成分(A)の配合量が、第1の樹脂組成物100重量部中、10重量部未満であると、難燃性が不十分であり、一方、70重量部を超えると耐薬品性が低下するので、いずれも好ましくない。

【0026】

シンジオタクチックスチレン系重合体(成分(B))

本発明に用いられる(B)シンジオタクチックスチレン系重合体とは、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である。シンジオタクチック構造とは、炭素-炭素結合から形成される主鎖に対してフェニル基あるいは置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法( $^{13}\text{C}$ -NMR法)により定量される。 $^{13}\text{C}$ -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、たとえば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。本発明において、シンジオタクチックスチレン系重合体とは、通常はダイアッド率75%以上、好ましくは85%以上、またはラセミペンタッド率30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するスチレン系重合体である。該スチレン系重合体は、ポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を包含する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)などが挙げられ、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などが挙げられる。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などが挙げられる。これらの中、特に好ましいスチレン系

重合体として、ポリスチレン、ポリ（p-メチルスチレン）、ポリ（m-メチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）、さらにはスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体を挙げる事ができる。

## 【0027】

また、シンジオタクチックスチレン系重合体は、分子量については、特に制限はないが、重量平均分子量で10,000以上のものが好ましく、とりわけ50,000以上のものが最適である。ここで重量平均分子量が10,000未満であると、耐薬品性が不足する傾向がある。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。シンジオタクチックスチレン系重合体は、融点が200～310℃であって、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が優れている。

## 【0028】

このようなシンジオタクチックスチレン系重合体は、たとえば不活性炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物、および水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができ（たとえば特開昭62-104818号公報、特開昭63-268709号公報）、また市販のものを使用することもできる。

## 【0029】

上記シンジオタクチックスチレン系重合体は、極性基を有する変性剤により変性されていてもかまわない。極性基としては、たとえば、酸ハライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアヌ酸エステル、アミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基、オキサゾリン基、チオール基などが挙げられる。特に好ましい極性基は、酸無水物とエポキシ基であり、酸無水物の中では無水マレイン酸基が好ましい。

## 【0030】

本発明の成分（B）であるシンジオタクチックスチレン系重合体は、第1の樹脂組成物100重量部中、15～75重量部、好ましくは25～65重量部配合

する。成分（Ｂ）の配合量が、第１の樹脂組成物１００重量部中、１５重量部未満であると、耐薬品性が不十分であり、一方、７５重量部を超えると難燃性が低下するので、いずれも好ましくない。

【００３１】

#### スチレン系樹脂（成分（Ｃ））

本発明にて用いられる（Ｃ）スチレン系樹脂とは、スチレン系樹脂であって上記（Ｂ）シンジオタクチックスチレン系重合体以外のシンジオタクチック構造を有さないスチレン系樹脂を意味する。

シンジオタクチック構造を有さないスチレン系樹脂としては、通常のラジカル重合などにて製造されるスチレン化合物の単独重合物、あるいはスチレン化合物と共重合可能な単量体を含有したものが挙げられる。上記スチレン化合物の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレンなどのアルキル置換スチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、ジクロルスチレン、ジブロモスチレン、トリクロルスチレン、トリブロモスチレンなどのハロゲン化スチレンなどが挙げられるが、これらの中ではスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。

【００３２】

また、スチレン化合物と共重合可能な単量体の例としては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、マレオニトリルなどのシアン化ビニルや、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などが挙げられるが、これらの中では、アクリロニトリルが好ましい。

【００３３】

本発明の成分（Ｃ）であるスチレン系樹脂は、第１の樹脂組成物１００重量部中、０～５０重量部、好ましくは１０～４０重量部配合する。成分（Ｃ）の配合量が、第１の樹脂組成物１００重量部中、５０重量部を超えると耐薬品性が不十分となり、かつ難燃性が低下するので、好ましくない

#### 非ハロゲン系難燃剤（成分（Ｄ））

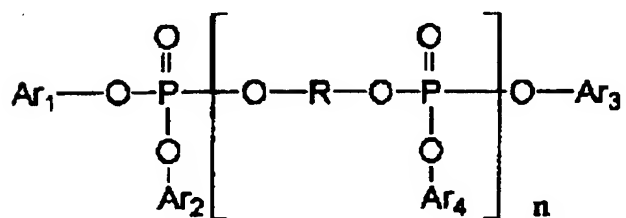
本発明における成分（D）の非ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤以外の種々の難燃剤を用いることができるが、安全衛生上の観点からリン酸エステル系難燃剤が好ましい。

【 0 0 3 4 】

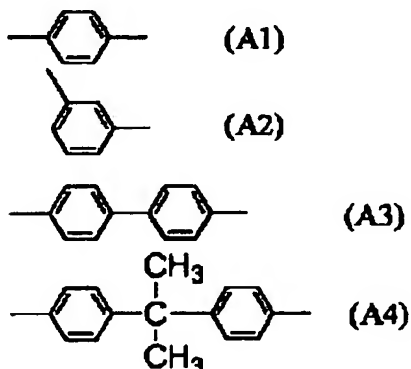
該リン酸エステル系難燃剤としては、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェートやこれらを各種置換基で置換した化合物が挙げられる。本発明の樹脂組成物に用いることができる縮合リン酸エステル系難燃剤は、下記一般式：

【 0 0 3 5 】

【化 2】



式中、Rは下記式A1～A4より選ばれる基



【 0 0 3 6 】

（式中、nは1～10の整数であり、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、フェニル



基、トリル基またはキシリル基を表す。また、 $n$ が2以上の場合、複数ある $A r_4$ は各々同一でも異なってもよい。)で表され、難燃効果および耐熱性の観点から、特に、 $R$ が(A4)の構造であることが好ましい。これらは単独または2種類以上を併用して用いることができる。本発明において、特に好ましいリン酸エステル系難燃剤は、上記の中、芳香族基を有する芳香族リン酸エステルである。

## 【0037】

本発明の成分(D)である非ハロゲン系難燃剤は、第1の樹脂組成物100重量部中、5～40重量部、好ましくは10～30重量部配合する。成分(D)の配合量が、第1の樹脂組成物100重量部中、5重量部未満であると、組成物の難燃性が不十分であり、一方、40重量部を超えると組成物の耐熱性が著しく低下するので、いずれも好ましくない。

## 【0038】

本発明の第2の樹脂組成物においては、上記の成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)以外に、下記(E)熱可塑性エラストマーを含有する。

熱可塑性エラストマー(成分(E))

本発明の樹脂組成物に使用する(E)熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどが挙げられるが、特にスチレン系熱可塑性エラストマーであるスチレンとブタジエンまたはスチレンとイソプレンとのブロック共重合体の水素添加物を用いることが好ましい。

## 【0039】

以下に、スチレン系ブロック共重合体の水素添加物について詳述する。本発明の成分(E)として好ましく用いられる水添スチレン系ブロック共重合体は、少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られるものであり、例えば、 $A-B-A$ 、 $B-A-B-A$ 、 $(A-B)_4-Si$ 、 $A-B-A-B-A$ などの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物である。

## 【 0 0 4 0 】

この水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を 5 ～ 6 0 重量%、好ましくは 1 0 ～ 5 0 重量%含有し、さらにブロック構造については、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A が、ビニル芳香族化合物重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物が 5 0 重量%を超え、好ましくは 7 0 重量%以上含有するビニル芳香族化合物と、水素添加された共役ジエン化合物との共重合体ブロック構造を有しており、そしてさらに、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B が、水素添加された共役ジエン化合物重合体ブロック、または水素添加された共役ジエン化合物が 5 0 重量%を超え、好ましくは 7 0 重量%以上含有する水素添加された共役ジエン化合物と、ビニル芳香族化合物との共重合体ブロック構造を有するものである。

## 【 0 0 4 1 】

また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B は、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中のビニル芳香族化合物または水素添加された共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせでなっているてもよく、さらに該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックおよび該水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがそれぞれ 2 個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一の構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

## 【 0 0 4 2 】

水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ターシャリーブチルスチレンのうちから 1 種または 2 種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また水素添加された共役ジエン化合物を構成する水添前の共役ジエン化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどのうちから 1 種または 2 種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。そして、水添され

る前の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、そのブロックにおけるミクロ構造を任意に選ぶことができ、たとえば、ポリブタジエンブロックにおいては、1, 2-ミクロ構造が20～50%、好ましくは25～45%である。

## 【0043】

また、上記の構造を有する本発明に供する水添スチレン系ブロック共重合体の数平均分子量は、5,000～1000,000、好ましくは10,000～800,000、さらに好ましくは30,000～500,000の範囲であり、分子量分布〔重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)〕は、10以下のものである。さらに、水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。

## 【0044】

これらのブロック共重合体の製造方法は、上記の構造を有するものであればどのような製造方法で得られるものであってもかまわない。たとえば、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒などを用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成し、次いで、かかるビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物の製造方法としては、たとえば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報に記載された方法で得ることもできるが、特に、得られる水添ブロック共重合体の耐候性、耐熱劣化性に優れた性能を発揮するチタン系水添触媒を用いて合成された水添ブロック共重合体が好ましく、たとえば、特開昭59-133203号公報、特開昭60-79005号公報に記載された方法により、不活性溶媒中でチタン系水添触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する水添ブロック共重合体を合成することができる。

## 【0045】

その際、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合は少なくとも80%を水素添加せしめ、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを形態的にオレフィン性化合物重合体ブロックに変換させることができる。また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合

体ブロック A、および必要に応じて共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B に共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水素添加率については特に制限はないが、水素添加率を 2 0 % 以下にすることが好ましい。該水添ブロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等により容易に知ることができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明の第 2 の樹脂組成物において、成分 (E) の熱可塑性エラストマーは、第 1 の樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、1 0 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 2 0 ~ 1 5 0 重量部配合する。成分 (E) の配合量が、第 1 の樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、1 0 重量部未満であると、引張りの破断伸びが不十分であり、一方、2 0 0 重量部を超えると耐薬品性や難燃性が低下するので、いずれも好ましくない。

## 【 0 0 4 7 】

添加剤

本発明の第 1 または第 2 の樹脂組成物には、上記の成分 (A) ~ 成分 (D)、または成分 (A) ~ 成分 (E) の他に、その物性を損なわない限りにおいて樹脂組成物の混合時または成形時に他の樹脂、慣用の添加剤、たとえば、顔料、染料、難燃助剤、補強剤 (ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキーなど)、充填剤 (カーボンブラック、シリカ、酸化チタン、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイトなど)、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、離型剤、造核剤、可塑剤 (オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類など)、流動性改良剤、帯電防止剤、相溶化剤 (無水マレイン酸、クエン酸のようなジカルボン酸およびその無水物など)、抗菌剤などを添加してもよい。

## 【 0 0 4 8 】

光安定化剤や紫外線吸収剤、たとえば、ヒンダードアミン化合物系、ベンゾエート化合物系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系やホルムアミジン系などは、耐候性の付与・向上に有効である。また、造核剤、たとえば、タルクなどの無機系、または芳香族カルボン酸の金属塩、ソルビトール系もしくは芳香族リ

ン酸金属塩などの有機系の造核剤は、剛性や耐傷つき性の付与・向上に有効である。

#### 【 0 0 4 9 】

##### 樹脂組成物および成形体の製造方法

本発明の第 1 または第 2 の樹脂組成物を製造するための方法に、特に制限はなく、上記の各成分を用いて種々の方法で製造することができる。しかしながら、溶融混練法が好ましい。溶融混練時に少量の溶剤の使用も可能であるが、一般には必要ない。溶融混練装置としては、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ロールミキサー、ニーダー、ブラベンダープラストグラフなどを例として挙げるができるが、二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。溶融混練温度は、特に限定されるものではないが、通常 1 5 0 ～ 3 5 0 ℃ の範囲である。

#### 【 0 0 5 0 】

このようにして得られた本発明の樹脂組成物を用いて、銅線などの導体に被覆した後、押し出しにより、ワイヤ・ケーブルを成形する。

#### 【 0 0 5 1 】

##### 【実施例】

本発明のワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物を、さらに詳細に説明するために、以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明は、その趣旨を逸脱しない限り、これによって限定されるものではない

なお、実施例においては次の化合物を使用した。

#### 【 0 0 5 2 】

成分 (A) : P P E 系樹脂 : 固有粘度 (クロロホルム、3 0 ℃) 0 . 4 6 d l / g のポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレン) エーテル (商標 ; P P O 6 4 6、日本ジーイープラスチック株式会社製)、

成分 (B) : シンジオタクチックスチレン系重合体 : 分子量 1 8 万、<sup>13</sup>C - N M R の分析によるラセミペンタッド率で表したシンジオタクティシティーが 9 8 % のシンジオタクチックポリスチレン (商標 ; ザレック 1 3 0 Z C、出光石油化学株式会社製)、

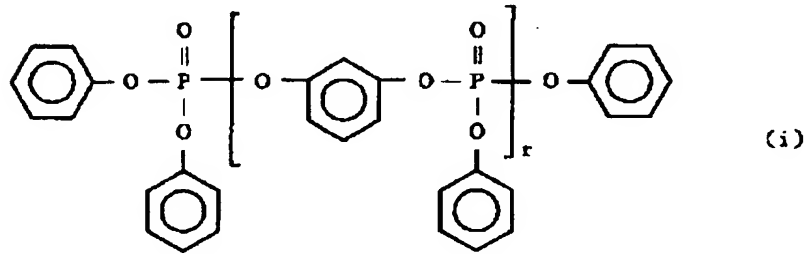
成分 (C) : スチレン系樹脂 : (C-1) スチレン系樹脂 (G P P S) (商標 ; C R - 3 5 0 0、大日本インキ化学工業株式会社製)、

(C-2) ハイインパクトスチレン系樹脂 (H I P S) (商標 ; 8 7 0 S T, 日本ポリスチレン株式会社製)、

成分 (D) : 非ハロゲン系難燃剤 : 下記式 (i) で示される化合物、ただし  $r = 1 \sim 10$  の混合物 (商標 ; C R 7 3 3 S、大八化学株式会社製)、

【 0 0 5 3 】

【化 3】



【 0 0 5 4 】

成分 (E) : 熱可塑性エラストマー : (E-1) ポリスチレンーポリ (エチレンーブチレン) ーポリスチレン (S E B S) (商標 ; K r a t o n G 1 6 5 0、S h e l l C h e m i c a l 株式会社製)、

(E-2) ポリスチレンーポリ (エチレンーブチレン) ーポリスチレン (S E B S) (商標 ; K r a t o n G 1 6 5 1、S h e l l C h e m i c a l 株式会社製)、

成分 (F) : 鉱油 : (商標 ; フレクソン 8 4 5、エッソ石油化学株式会社製)

成分 (G) : 安定剤 1 : リン系安定剤 (商標 ; M a r k 2 1 1 3、旭電化工業株式会社製)、

成分 (H) : 安定剤 2 : フェノール系安定剤 (商標 ; M a r k A O 5 0、旭電化工業株式会社製)、

成分 (I) : 安定剤 3 : 硫化亜鉛 (商標 ; S A C H T O L I T H H D、S A C H T L E B E N 社製)、

成分 (J) : 安定剤 4 : 酸化マグネシウム (商標 ; キョーワマグ 1 5 0、協和

化学工業株式会社製)。

【0055】

【実施例1～3および比較例1～3】

表1に示す割合(重量部)の各成分を、30mm二軸押出機を用いて混練温度280℃、回転数280rpmにて熔融混練して、ペレットを作成した。このペレットを用い、温度280℃、金型温度60℃の条件にて射出成形し試験片を作成した。

【0056】

また、得られたペレットを用い、温度280℃、線速130～260m/時間にて外径0.94mmの電線を作成した。

得られた試験片および電線について以下の特性評価を行った。結果を表1に示す。

以下に、特性評価に用いた測定方法を記載する。

- (1) 引張り強度: ASTM D638に従って測定を行った。
- (2) 引張り伸び: ASTM D638に従って測定を行った。
- (3) 燃焼性試験: UL1518に従って測定を行った。
- (4) 耐薬品性試験: ISO6722に従って測定を行った。なお、使用した薬品は、ガソリンである。

【0057】

【表 1】

表 1

樹脂組成 (重量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A) P P E		2 7	1 7	4 2	2 7	6 7	6 7
(B) s - P S		6 3	6 8	4 2	—	—	9
(C - 1) P S		—	—	—	—	9	—
(C - 2) P S		—	—	—	6 3	—	—
(D) 難燃剤		1 0	1 5	1 6	1 0	2 4	2 4
(E - 1) エラストマー		—	4 5	—	—	4 5	4 5
(E - 2) エラストマー		—	—	4 5	—	—	—
(F) 鉱油		—	5	5	—	5	5
(G) 安定剤 1		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
(H) 安定剤 2		—	0 . 5	0 . 5	—	0 . 5	0 . 5
(I) 安定剤 3		0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1
(J) 安定剤 4		0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1
評価項目	単位	特 性 評 価 結 果					
引張り強度	MPa	6 8	3 4	3 5	3 6	2 5	2 5
引張り伸び	%	5	7 4	1 7	6 4	9 5	8 5
難燃性							
UL VW-1	—	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐薬品性	—	OK	OK	OK	NG	NG	NG

【 0 0 5 8 】

## 【発明の効果】

本発明のワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物は、非ハロゲン系で難燃性に優れる他、特に耐薬品性に優れ、さらに溶融特性が良好で加工性、耐熱性、耐衝撃性および可撓性にも優れるので、ワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物としての工業的利用価値は極めて大きい。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ハロゲン系で難燃性に優れ、特に耐薬品性に優れる他、溶融特性が良好で加工性、耐熱性、耐衝撃性および可撓性に優れるワイヤ・ケーブル被覆材を与える樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリフェニレンエーテル系樹脂に、シンジオタクチックスチレン系重合体、スチレン系樹脂および非ハロゲン系難燃剤、またはポリフェニレンエーテル系樹脂に、シンジオタクチックスチレン系重合体、スチレン系樹脂、非ハロゲン系難燃剤および熱可塑性エラストマーを特定の比率で配合してなるワイヤ・ケーブル被覆材用樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390000103]

1. 変更年月日 1993年 3月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

氏 名 日本ジーイープラスチック株式会社